



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 31956 호
Application Number PATENT-2001-0031956

출원 년 월 일 : 2001년 06월 08일
Date of Application JUN 08, 2001

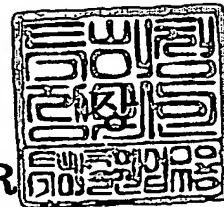
출원 인 : 제일모직주식회사
Applicant(s) CHEIL INDUSTRIES INC.



2001 년 12 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.06.08
【발명의 명칭】	난연성 열가소성 수지조성물
【발명의 영문명칭】	Flame Retardant Thermoplastic Resin Composition
【출원인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양재호
【성명의 영문표기】	YANG, Jae Ho
【주민등록번호】	681209-1930818
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 1119 한양백두아파트 981-1205
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍상현
【성명의 영문표기】	HONG, Sang Hyun
【주민등록번호】	710117-1018127
【우편번호】	435-753
【주소】	경기도 군포시 수리동 설악아파트 857-704
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이규철
【성명의 영문표기】	LEE, Gyu Chul
【주민등록번호】	620103-1231719
【우편번호】	440-330

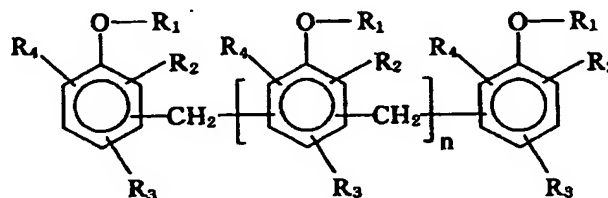
【주소】	경기도 수원시 장안구 천천동 333 주공아파트 150-106
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장복남
【성명의 영문표기】	JANG, Bok Nam
【주민등록번호】	670123-1403013
【우편번호】	135-782
【주소】	서울특별시 강남구 수서동 신동아아파트 703-803
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안성희
【성명의 영문표기】	AHN, Sung Hee
【주민등록번호】	671025-1320911
【우편번호】	133-020
【주소】	서울특별시 성동구 하왕십리동 금호베스트빌 102-503
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조 의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 최덕규 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	12 면 12,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	9 항 397,000 원
【합계】	438,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부; (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 0.1 내지 100 중량부; (C) 하기 화학식 1로 표시되는 페놀수지 유도체 0.1 내지 100 중량부; (D) 인계 화합물 0.1 내지 50 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 한다:

[화학식 1]



상기식에서, R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소; C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이며, n은 1-10000의 값을 가지며, 기계적 물성 및 가공성을 고려하여 1-300 정도를 사용하는 것이 바람직하다.

0010031956

출력 일자: 2002/1/10

【색인어】

난연성 열가소성 수지조성물, 폴리페닐렌에테르 수지, 페놀수지, 인계 난연제, 차
르 형성제

【명세서】

【발명의 명칭】

난연성 열가소성 수지조성물{Flame Retardant Thermoplastic Resin

Composition}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 열가소성 난연성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 열가소성 수지에 차르(char) 생성 능력이 우수한 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀 수지 유도체를 동시에 적용하여, 수지의 종류에 관계 없이 우수한 난연성을 갖는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

- <4> 열가소성 수지 조성물에 난연성을 부여하는 기술은 이제까지 많은 연구가 진행되었으며, 일반적으로 안티몬계, 할로젠계, 인계 또는 질소를 포함한 화합물을 첨가하여 난연성을 부여하는 방법이 공지의 기술로 알려져 사용되고 있다.
- <5> 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위하여 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬 화합물이 사용되었다.

- ◁ 미국특허 제4,983,658호 및 제4,883,835호에서는 할로젠 함유 화합물을 난연제로 사용한 예가 개시되어 있다. 그러나, 할로젠계 난연제를 사용할 경우, 수지의 종류에 관계없이 우수한 난연성을 나타내지만, 가공시 부식성 가스를 발생하여 가공기기의 부식을 유발하며 연소시에는 다이옥신, 퓨란등의 유독성 가스와 할로젠화 수소 가스 등 유독성 가스를 발생하는 단점이 있다. 따라서 할로젠계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다.
- ▷ 할로젠계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편화된 것은 인계 난연제를 사용하는 것이다. 그러나, 인계 난연제는 부식성 가스 및 독성 가스의 발생면에서는 할로젠계 난연제보다 우수한 특성을 가지고 있지만, 인계 난연제의 난연성능은 할로젠계 난연제 보다 저하되는 단점이 있고, 그에 따라 인산 에스테르계 난연제의 양을 증가시키면 수지 조성물의 내열도가 저하되는 문제가 있다. 또한, 인계 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있는 수지의 종류가 제한적이라는 단점이 있다.
- ◁ 이러한 인계 난연제의 단점을 해소하기 위하여 차르(char) 생성량이 작은 열가소성 수지에 연소시 차르 생성량이 많은 물질을 첨가하여 연소시 차르 피막이 형성 되도록 하여 난연성을 부여하는 난연화 방법이 있다. 연소시 생성된 차르 피막은 연소가 계속 진행되기 위하여 필요한 산소, 열, 연료 가스의 이동을 제한하여 난연성을 부여하는 작용을 하는 것이다.
- ◁ 페놀수지의 경우 차르 생성량은 많기 때문에 이러한 용도로 연구되어 왔다.

그러나, 생성된 차르의 강도가 약하고, 또한 페놀수지 자체의 극성으로 인하여 다른 수지와와의 상용성이 극히 불량할 뿐만 아니라, 내후성이 취약하여 빛에 의하여 쉽게 변색이 일어난다는 새로운 문제점이 제기되었다.

- <10> 이에 대하여, 본 발명자들은 상기 문제점을 극복하기 위하여, 차르 생성 물질로서 페놀 수지의 취약점을 극복한 페놀수지 유도체를 사용하고, 또한 상기 페놀 수지 유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지를 동시에 적용하여 상승효과를 발휘하도록 함으로써, 페놀수지 유도체 또는 폴리페닐렌 에테르 수지를 각각 단독으로 적용한 경우 보다 우수한 난연성을 보이는 난연성 열가소성 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <11> 본 발명의 목적은 수지의 종류에 관계없이 인제 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있는 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <12> 본 발명의 다른 목적은 가공 및 연소시 다이옥신, 퓨란 또는 할로젠화 수소 가스와 같은 유독성 가스를 발생하지 않는 환경 친화적인 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <13> 본 발명의 또 다른 목적은 내후성이 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <14> 본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<15> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부를 기초수지로 하여 (B) 폴리페닐렌 에테르 수지(PPE) 0.1-100 중량부, (C) 페놀 수지 유도체 0.1-100 중량부 및 (D) 인계 화합물 0.1-50 중량부로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

<16> (A) 열가소성 수지

<17> 본 발명에 기초수지로 사용되는 열가소성 수지는 종류에 관계없이 사용될 수 있다. 일반적으로 인계 화합물을 난연제로 사용할 경우, 인계 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있는 수지의 종류가 제한적이라는 문제점이 지적되어 왔다. 본 발명에서는 인계 난연제와 함께 페놀수지 유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지를 동시에 적용함으로써, 차트 생성능력이 거의 없거나 작은 수지를 기초수지로 사용하더라도 충분한 난연효과를 갖게 되는 것이다.

<18> 열가소성 수지의 구체적 예로는 폴리아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 크

로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아미드 수지(PA) 및 상기 수지들의 공중합체 또는 혼합한 엘로이(alloy)를 포함한다.

<19> (B) 폴리페닐렌 에테르 수지

<20> 본 발명에서 사용되는 폴리페닐렌 에테르 수지는 페놀수지 유도체와 함께 열가소성 수지의 연소시 차르 생성능력을 증진시키는 작용을 한다.

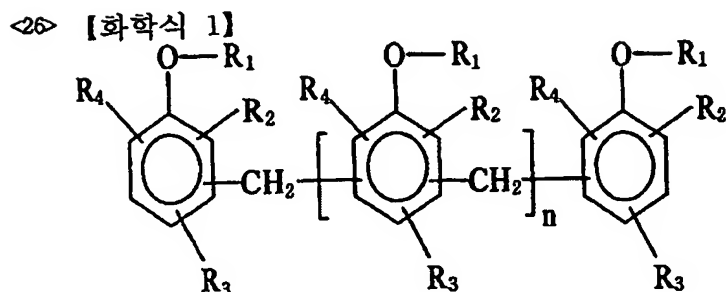
<21> 상기 폴리페닐렌에테르 수지의 구체적인 예로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체가 있다. 이 중, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르와의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 바람직하며, 특히 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

<22> 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 폴리페닐렌에테르 수지의 중합도는 특별히 제한되지는 않으나, 수지조성물의 열안정성이나 작업성 등을 고려하면, 25℃의 클로로포름 용매에서 측정하였을 때의 고유점도가 0.2 내지 0.8 인 것이 바람직하다.

<23> 상기 폴리페닐렌에테르 수지(B)는 기초수지인 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 100 중량부로 사용된다.

<24> (C) 페놀 수지 유도체

<25> 본 발명에 사용되는 페놀 수지 유도체는 기초수지에 차르(char) 형성능력을 부여하여 난연성을 향상시키기 위하여 첨가되며, 하기 화학식1의 구조식을 갖는다.



<27> 상기식에서, R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소; C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이며, n은 1-10000의 값을 가지며, 기계적 물성 및 가공성을 고려하여 1-300 정도를 사용하는 것이 바람직하다.

<28> 상기 페놀수지 유도체는 연소시에 차르형성을 원할하게 하여 연소된 기체의 유출을 막을 뿐만 아니라, 외부로부터 산소를 차단하고 단열층을 형성할 수 있도록 도와주는 난연보조제의 역할을 한다. 또한, 상기 페놀수지 유도체는 종래의 페놀 수지보다 내후성 및 난연성에 있어서 월등한 성능을 가지므로 수지와의 상용성 저하 및 내후성 취약에 의한 빛에 의한 변색의 문제를 극복할 수 있게 된 것이다.

<29> 상기 페놀수지 유도체(C)의 바람직한 예로는 o-크레졸 노블락 에폭시 수지, 페놀 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 상기 페놀 수지 유도체는 단독으로 또는 혼용하여 사용할 수 있다.

<30> 본 발명에서 페놀수지 유도체는 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 100 중량부의 범위에서 사용된다.

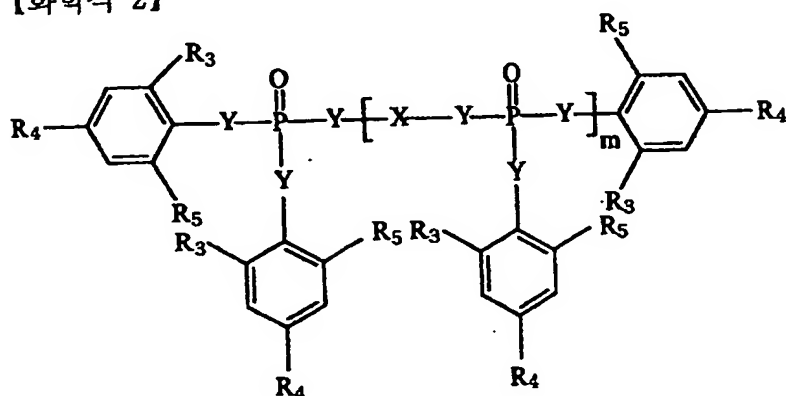
<31> (D) 인계 화합물

<32> 본 발명에서 난연제로 사용되는 인계 화합물은 인산 에스테르계 화합물, 포스포아미데이트 화합물, 옥사 포스포란계 화합물, 카르복시 포스파이닉산 화합물, 인산 에스테르 모폴리드 화합물, 포스파젠 화합물 등의 화합물이며 이들은 단독 또는 혼용하여 사용할 수 있다. 본 발명에서 인계 화합물(D)은 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대해서, 0.1 내지 50 중량부의 범위에서 사용된다. 인계 화합물 각각의 상세한 설명은 다음과 같다.

<33> 인산 에스테르계 및 포스포 아미데이트계 화합물

<34> 본 발명의 인산 에스테르계 및 포스포 아미데이트계 화합물은 하기의 화학식 2로 표시된다.

<35> 【화학식 2】



<36> 상기 식에서 R_3 , R_4 , R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 의 알킬기이고, 상기 X 는 C_6-C_{20} 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C_6-C_{20} 의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도되며, 상기 Y 는 산소(O) 또는 질소(N) 이고, 또한 상기 m 은 0 내지 4 범위의 값을 갖는다.

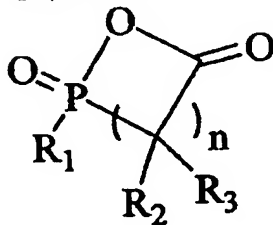
<37> 상기 화학식 2에 해당되는 화합물로는 m 이 0 인 경우, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트

트, 트리(2,6-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있으며, m 이 1인 경우 레소시놀비스(디페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등을 들 수 있다. 이들 인산 에스테르 화합물은 단독으로 적용될 수 있으며 또는 각각의 혼합물로도 적용이 가능하다.

<38> 옥사 포스포란계 화합물

<39> 본 발명의 옥사 포스포란계 화합물은 하기의 화학식3으로 표시될 수 있다.

<40> 【화학식 3】



<41> 상기 식에서 R_1 은 수소; C_1-C_6 의 알킬기; 또는 C_6-C_{15} 의 아릴기이며, R_2 , R_3 는 수소 또는 C_1-C_6 의 알킬기이다. 상기 n 은 1 내지 3의 값을 갖는다.

<42> 상기 옥사 포스포란계 화합물의 대표적인 예로는

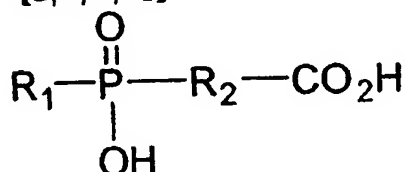
2-메틸-2,5-디옥소-1-옥사-2-포스포란과 2-페틸-2,5-디옥소-1-옥사-2-포스포란을
들 수 있다.

<43> 상기 옥사 포스포란계 화합물은 단독 또는 2이상의 혼합물로도 사용할 수
있다.

<44> 카르복시 포스파이닉산 화합물

<45> 본 발명의 카르복시 포스파이닉산 화합물은 하기 화학식4의 구조식으로 표
시된다.

<46> 【화학식 4】



<47> 상기 식에서 R₁은 수소; C₁-C₁₂의 알킬기; C₆-C₁₀의 아릴기 또는 알킬기가
치환된 C₇-C₁₅의 아릴기이며, R₂는 C₁-C₁₂의 알킬렌기 또는 고리구조 알킬렌기;
또는 C₆-C₁₂의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이다.

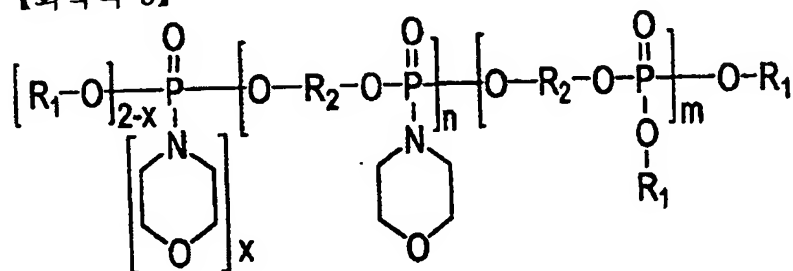
<48> 상기 카르복시 포스파이닉산 화합물의 대표적인 예로는 2-카르복시-에틸-메
틸-포스파이닉산, 2-카르복시-에틸-페닐-포스파이닉산, 2-카르복시-메틸-페닐-포

스파이닉산을 들 수 있다. 상기 카르복시 포스파이닉산 화합물은 단독 또는 2이상의 혼합물로도 사용할 수 있다.

<49> 인산 에스테르 모폴리드 화합물

<50> 본 발명의 인산 에스테르 모폴리드 화합물은 하기 화학식5로 표시되며, 인산 에스테르 모폴리드계 화합물 단독 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

<51> 【화학식 5】

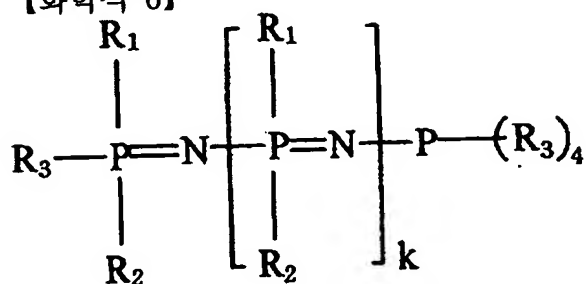


<52> 상기 화학식5에서 x는 1 또는 2이고, R₁은 C₆-C₂₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기이며, R₂는 C₆-C₃₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₃₀ 아릴기 유도체이다. 바람직한 R₁으로는 페닐기 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기이며, 이중 페닐기 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸기가 치환된 페닐기가 가장 바람직하다. 상기 R₂의 바람직한 예로는 레조시놀, 히드로퀴논 또는 비스페놀-A가 바람직하다. 또한 상기 식에서 n과 m은 각각 수평균중합도를 나타내며, n+m의 평균값은 0 내지 5의 값을 갖는다.

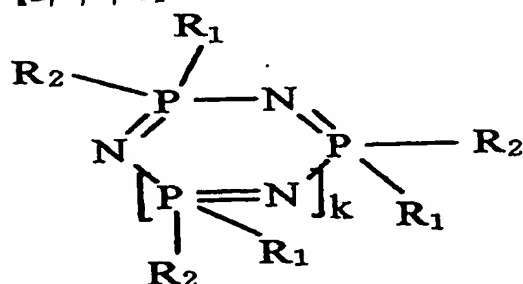
<53> 포스파젠 화합물

<54> 본 발명의 포스파젠 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 선형 포스파젠 화합물 또는 하기 화학식 7로 표시되는 환형 포스파젠 화합물이다.

<55> 【화학식 6】



<56> 【화학식 7】



<57> 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내며, k 는 0-10의 정수이다. 상기 알콕시기 또는 아

릴옥시기는 알킬기, 아릴기, 아미노기 또는 히드록실기; 니트릴기(-CN); 니트로기(-NO₂); 또는 OH 기를 가지는 아릴기 등으로 치환될 수 있다.

<58> (E) 적하 방지제

<59> 본 발명에서는 상기 필수성분 이외에도 적하방지제를 더 첨가할 수 있으며, 이 경우 난연제 및/또는 차르생성제의 사용량을 줄이고도 우수한 난연도를 달성할 수 있다. 적하방지제는 연소시에 용융된 수지가 아래로 적하되는 것을 방지하기 위해 첨가되는 것으로써, 주로 사용되는 것은 불소계 수지이다.

<60> 불소계 수지는 연소시에 적하방지(dripping)를 위해서, 수지와 함께 혼합하여 압출시킬 때, 수지내에 섬유상 그물(fibrillar network)을 형성하여 연소시에 수지의 흐름점도를 저하시키고, 수축율을 증가시켜서, 수지의 적하현상을 방지하는 작용을 한다.

<61> 상기 불소계 수지의 바람직한 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌과 비닐리덴플루오라이드의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌공중합체가 있으며, 폴리테트라플루오로에틸렌이 가장 바람직하다. 상기 불소계 수지는 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 두가지 이상을 혼합한 혼합물이 사용될 수도 있다.

<62> 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있는 적하방지제의 사용량은 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 0 내지 5.0 중량부 범위에서 사용된다.

<63> 본 발명의 난연성 열가소성 수지조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 및 또는 염료가 부가될 수 있다. 부가되는 무기물 첨가제로는 석면, 유리섬유, 탈크, 및 세라믹, 황산염 등이 있으며, 이들은 기초수지 100 중량부에 대하여 0 내지 50 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

<64> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<65> 실시예

<66> 하기의 실시예 및 비교실시예에서 사용된 (A) 열가소성 수지, (B) 폴리페닐렌 에테르 수지, (C) 페놀수지 유도체, (D) 인계 화합물 및 (E) 적하방지제의 사양은 다음과 같다.

<67> (A) 열가소성 수지

<68> (A₁) 고무 변성 폴리스티렌 공중합체(High Impact Polystyrene)

<69> 통상의 방법으로 제조한 고무변성 폴리스티렌 수지이며, 고무 함량은 9 중량% 이고, 평균고무입자의 크기는 1.5 μm 이며, 폴리스티렌의 중량평균 분자량(M_w)이 220,000인 것을 사용하였다.

<70> (A₂) SAN 그라프트 공중합체 수지

<71> 부타디엔 고무 라텍스 고형분을 50 중량부로 하여 그라프트 시킨 단량체, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부 및 탈이온수 150 부를 첨가한 혼합물에 올레인산칼륨 1.0 부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 부, 머캡탄계 연쇄이동제 0.2 부, 포도당 0.4 부, 황산철 수화물 0.01 부 및 피로포스페이트나트륨염 0.3 부를 투입한 다음, 75℃ 에서 5 시간 동안 유지하면서 반응시켜 그라프트 ABS 라텍스를 제조하였다. 생성 라텍스 고형분에 대해 황산을 0.4 중량부 투입하고 응고시킨 후 건조하여 그라프트 공중합체 수지(g-ABS)를 분말 상태로 하여 사용하였다.

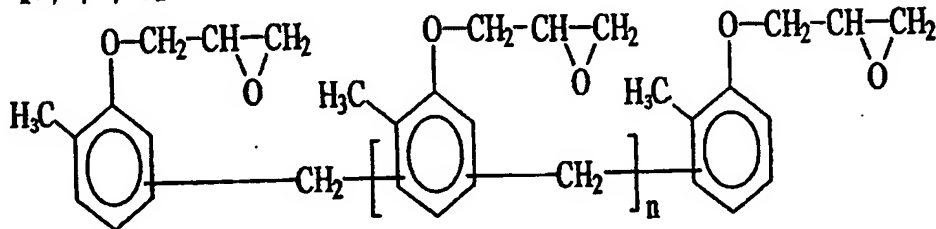
<72> (A₃) 스티렌 함유 공중합체 수지

<73> 스티렌 75 중량부, 아크릴로니트릴 25 중량부 및 탈이온수 120부의 혼합물에 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.15 부, 트리칼슘포스페이트 0.4 부 및 머캡탄계 연쇄이동제 0.2부를 투입하고 실온에서 80 ℃온도까지 90 분 동안 승온시킨 후, 이 온도에서 180분을 유지하여 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이 공중합체를 수세, 탈수 및 건조시켜 분말 상태의 SAN 공중합체 수지를 사용하였다.

<74> (A₄) 폴리카보네이트 수지

- <75> 중량평균분자량(Mw)이 25,000인 선형 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.
- <76> (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 (PPE)
- <77> 일본 아사히 카세이사의 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르[상품명 P-402]를 사용하였다.
- <78> (C) 페놀수지 유도체
- <79> (C₁) 하기 화학식8로 표시되는 국도 화학(주)의 제품(상품명 YDCN-500-7P)을 사용하였다.

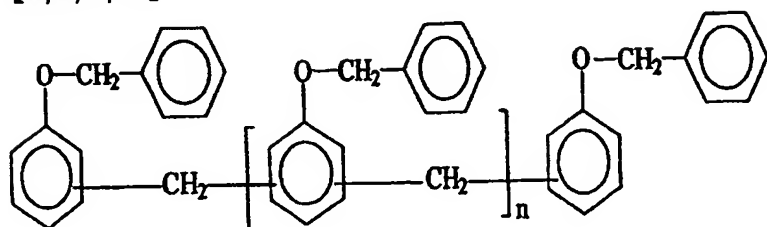
<80> 【화학식 8】



- <81> 상기 식에서 n은 수평균 값이 2.3이다.
- <82> (C₂) 연화점 85도의 노블락 수지 50g을 벤질 클로라이드(benzyl chloride) 200g, 이소프로판올(isopropanol) 150g, 물 20ml의 혼합 용액에 녹인 후, 온도를 70도로 승온시켰다. 상기 온도에서 100g의 20% NaOH 수용액을 1시간 동안 첨가하면서 잘 저어 주었다. 2 시간 이상을 반응시킨 후, 상온으로 식혔다. 반응 용

액 중 물 층은 버리고 유기층을 분리한 후 여러 번 증류수로 씻어주었다. 분리한 유기층을 감압 증류하여 남아있는 벤질 클로라이드(benzyl chloride)와 용매를 제거하였다. 상기 결과물을 진공 오븐에서 건조시킨 최종 생성물을 사용하였으며, 하기 화학식 9의 구조를 갖는다.

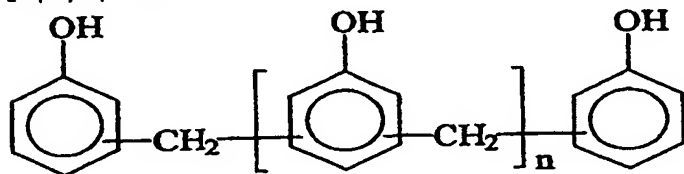
<83> 【화학식 9】



<84> (상기 식에서 n은 수평균 값이 3.4 이다.)

<85> (C₃) 페놀수지 유도체와의 비교를 위하여 하기 화학식10의 구조식을 갖는 노블락 페놀 수지(분자량 약 3000 정도)를 사용하였다.

<86> 【화학식 10】



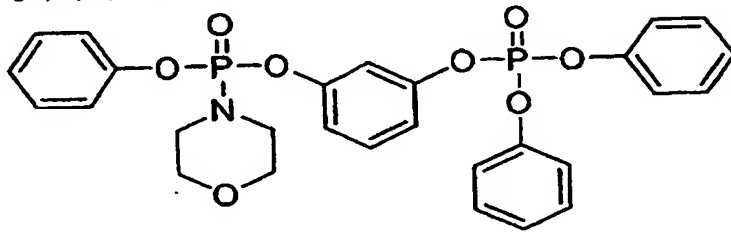
<87> (상기 식에서 n은 수평균 값이 5.2 이다.)

<88> (D) 인계화합물

<89> (D₁) 용점 48℃인 트리페닐포스페이트(TPP)를 사용하였다.

- <90> (D₂) 상온에서 점성 액체인 레조시놀 디포스페이트(RDP)를 사용하였다.
- <91> (D₃) 하기 화학식 11의 구조식을 갖는 트리페닐 모폴리도 레조시놀 디포스페이트를 사용하였다.

<92> 【화학식 11】



<93> (E) 적하 방지제

<94> 일본 Mitsui Dupont사의 상품명 Teflon 7AJ를 적용하였다.

<95> 실시예 1~5 : 기초수지로 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS)를 사용한 경우

<96> 기초수지인 HIPS에 각 구성성분을 하기의 표 1과 같은 함량으로 투입하여, 통상의 이축압출기에서 200~280℃의 온도범위에서 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하였다.

<97> 제조된 펠렛은 80℃에서 3 시간 건조 후, 6 Oz 사출기에서 성형온도 220~280℃, 금형온도 40~80℃ 조건으로 사출하여 난연 측정용 시편을 제조하였다. 난연성은 UL94 시험 규격에 따라 시험을 실시하여 판정하였다.

- <98> 실시예 1-5 및 비교실시예 1-3에서 사용된 각 성분의 조성과 난연성 시험 결과를 표 1에 나타내었다.
- <99> 실시예 1-5은 연소시 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 모두 적용한 경우이고, 비교실시예 1은 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르만을, 비교실시예 2는 페놀수지 유도체만을 적용하였다. 비교실시예 3은 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 통상의 페놀수지를 사용한 경우이다.

<100>

【표 1】

		실시예					비교실시예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
(A ₁) HIPS		100	100	100	100	100	100	100	100
(B) PPE		15	15	15	15	15	30	-	15
(C) 페놀수지	(C ₁)	15	-	5	15	15	-	30	-
	(C ₂)	-	15	-	-	-	-	-	-
(C ₃) 페놀수지		-	-	-	-	-	-	-	15
(D) 인계 화합물	(D ₁)	12	12	10	-	-	12	12	12
	(D ₂)	-	-	-	12	-	-	-	-
	(D ₃)	-	-	-	-	12	-	-	-
(E) 적하방지제		-	-	0.15	-	-	-	-	-
UL94	3.2mm	V1	V1	V1	V1	V1	V1	fail	fail
난연등급	1.6mm	V1	V1	V1	V1	V1	fail	fail	fail

- <101> 상기 표의 실시예 1 및 실시예 2에서 나타난 바와 같이, 연소시 차르 생성 물질로서 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 함께 적용하면 차르 생성 물질로서 폴리페닐렌 에테르 수지를 전량 사용한 경우(비교실시예 1) 또는 페놀

수지 유도체를 전량사용한 경우(비교실시에 2) 보다 우수한 난연성을 얻는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 비교실시에 3에 나타난 바와 같이 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지를 함께 적용하더라도, 본 발명의 페놀수지 유도체가 아닌 통상의 페놀수지(노블락)를 사용한다면 난연도가 현저하게 저하된다는 것을 알 수 있었다.

<102> 적하 방지제로 테프론수지를 사용하는 경우, 차르 생성물질로 사용된 페놀수지유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지의 사용량을 줄이면서도 우수한 난연성을 부여할 수 있다는 것을 실시예 3을 통해 알 수 있었다.

<103> 실시예 6~8 : 기초수지로 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체를 사용한 경우

<104> 기초수지로 ABS 공중합체를 사용하고, 각 구성성분의 조성을 달리하여 시편을 제조하고 각각의 난연성을 측정하였다. 시편제조 및 난연성 측정은 상기 실시예 1-5와 동일한 방법으로 수행하였다.

<105> 실시예 6-8 및 비교실시에 4-6에서 사용된 각 성분의 조성과 난연성 시험 결과를 표 2에 나타내었다.

<106> 실시예 6-8은 연소시 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 모두 적용한 경우이고, 비교실시에 4는 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르만을, 비교실시에 5는 페놀수지 유도체만을 적용하였다. 비교실시에 6은

차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 통상의 페놀수지를 사용한 경우이다.

<107>

【표 2】

		실시예			비교실시예		
		6	7	8	4	5	6
(A) ABS	(A ₂)	70	70	70	70	70	70
	(A ₃)	30	30	30	30	30	30
(B) PPE		20	20	15	30	-	20
(C) 페놀수지 유도체	(C ₁)	10	-	10	-	30	-
	(C ₂)	-	10	-	-	-	-
(C ₃) 페놀수지		-	-	-	-	-	10
(D) 인계화합물		12	12	12	12	12	12
(E) 적하방지제		-	-	0.15	-	-	-
UL94 난연등급	3.2mm	V1	V1	V1	V1	fail	V1
	1.6mm	V1	V1	V1	fail	fail	fail

<108> 상기 표 2에 나타난 바와 같이 페놀수지 유도체 또는 폴리페닐렌 에테르 수지를 단독 사용하는 경우보다 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 동시에 사용하는 경우가 우수한 난연성을 보이는 것을 알 수 있었다. 본 발명의 페놀수지 유도체가 아닌 통상의 페놀수지를 폴리페닐렌 에테르수지와 함께 사용한 비교실시예6의 경우 난연도가 저하되었다.

<109> 또한 실시예 8에서 알 수 있는 바와 같이 적하 방지제로 테프론수지를 사용하면 차르 생성물질로 사용된 페놀수지유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지의 사용량을 줄이면서도 우수한 난연성을 부여할 수 있다.

<110> 실시예 9~10 : 기초수지로 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌
(PC/ ABS) 엘로이를 사용한 경우

<111> 기초수지로 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (PC/ ABS) 엘로이를 사용하였으며, 각 구성성분의 조성을 달리하여 시편을 제조하고 각각의 난연성을 측정하였다. 시편제조 및 난연성 측정은 상기 실시예 1-5와 동일한 방법으로 수행하였다.

<112> 실시예 9-10 및 비교실시예 7-8에서 사용된 각 성분의 조성과 난연성 시험 결과를 표 3에 나타내었다. 실시예 9-10은 연소시 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 모두 적용한 경우이고, 비교실시예 7은 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르만을 사용한 경우이다. 비교실시예 8은 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 통상의 페놀수지를 사용한 경우이다.

<113>

【표 3】

		실시예		비교실시예	
		9	10	7	8
(A)(PC/ ABS) 엘로이	(A ₂)	42	42	42	42
	(A ₃)	18	18	18	18
	(A ₄)	40	40	40	40
(B)PPE		10	10	25	10
(C)페놀수지유도체	(C ₁)	15	-	-	-
	(C ₂)	-	15	-	-
(C ₃)노블락		-	-	-	15
(D)인계 화합물		12	12	12	12
UL94 난연등급	3.2 mm	V1	V1	fail	fail
	1.6 mm	V1	V1	fail	fail

<114> 일반적으로 PC/ABS는 PC의 함량이 기초수지에서 70중량% 이상 사용되는 경우, 인산에스테르계 난연제를 사용하여 쉽게 난연화할 수 있다. 그러나 상기 표 3과 같이 PC의 함량이 작은 경우(40중량%) 인산 에스테르계 난연제로 난연화가 극히 어렵다. 실시예 9 및 10 에 나타난 바와 같이 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 동시 적용할 경우, PC의 함량이 40중량%인 경우에도 UL 94 V1의 난연등급을 달성할 수 있는 것을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<115> 본 발명은 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 동시에 적용함으로써, 기초수지 자체가 연소시 차르를 생성하지 않는 경우에도 수지의 종류에 관계없이 인계 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있고, 내후성이 우수하며, 가공 및 연소시 다이옥신, 퓨란 또는 할로젠화 수소 gas와 같은 유독성 가스를 발생하지 않는 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.

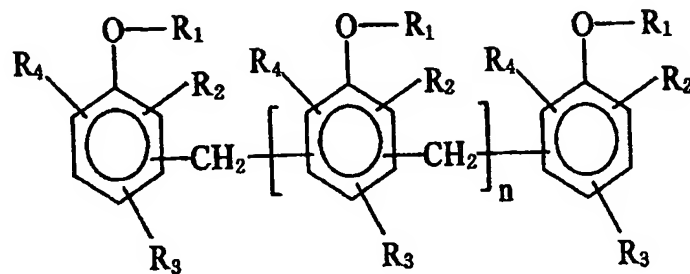
<116> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (A) 열가소성 수지 100 중량부;
 (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 0.1 내지 100 중량부;
 (C) 하기 화학식 1로 표시되는 페놀수지 유도체 0.1 내지 100 중량부;

[화학식 1]



(상기 식에서, R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소; C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이다. n은 1-10000 사이의 값을 갖는다.)

- (D) 인계 화합물 0.1내지 50 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 적하방지제를 0 내지 5.0 중량부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 적하방지제가 불소계 수지인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 공중합체 수지(MBS수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아미드 수지(PA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 페놀수지 유도체(C)는 o-크레졸 노블락 에폭시 수지, 페놀 에폭시 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

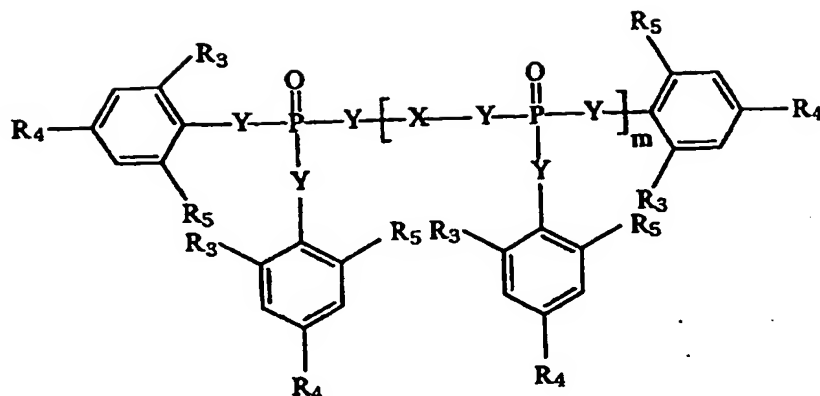
【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 인계 화합물은 인산 에스테르계 화합물, 포스포아미데이트 화합물, 옥사 포스포란계 화합물, 카르복시 포스파이닉산 화합물, 인산 에스테르 모폴리드 화합물, 포스파젠 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

【청구항 7】

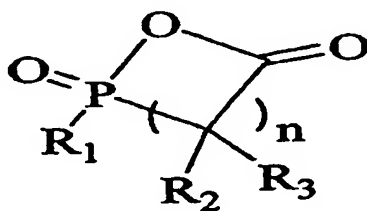
제1항에서 있어서, 상기 인계화합물은 하기 화학식2, 3, 4, 5, 6, 7의 구조를 갖는 화합물중 선택된 1종이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

[화학식2]



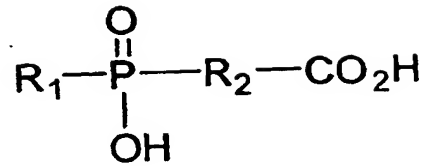
(상기 식에서 R_3 , R_4 , R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_4 의 알킬기이다. 상기 X 는 C_6 - C_{20} 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C_6 - C_{20} 의 아릴기로써, 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이고, 상기 Y 는 산소(O) 또는 질소(N) 이다. 상기 m 의 범위는 0 내지 4이다.)

[화학식3]



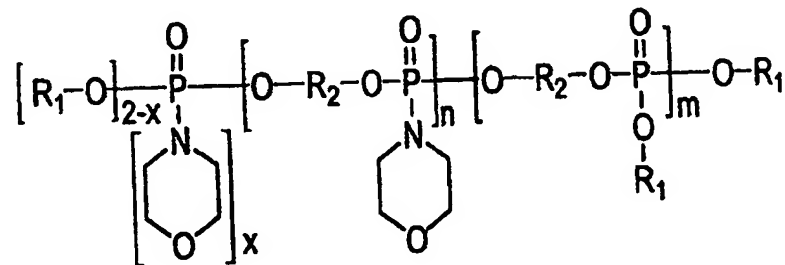
(상기 식에서 R_1 은 수소; C_1 - C_6 의 알킬기; 또는 C_6 - C_{15} 의 아릴기이며, R_2 , R_3 는 수소 또는 C_1 - C_6 의 알킬기이다. 상기 n 은 1 내지 3의 값을 갖는다.)

[화학식4]



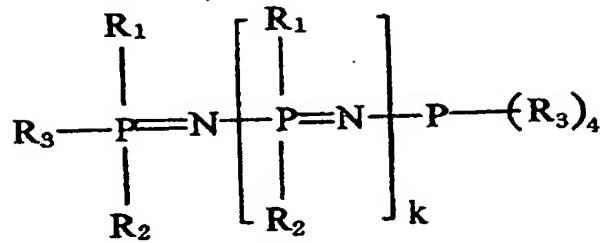
(상기 식에서 R₁은 수소; C₁-C₁₂의 알킬기; 또는 C₆-C₁₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₇-C₁₅의 아릴기이며, R₂는 C₁-C₁₂의 알킬렌기 또는 고리구조 알킬렌기; 또는 C₆-C₁₂의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이다.)

[화학식5]

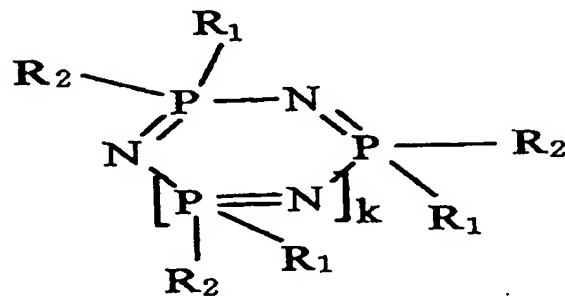


(상기 식에서 x는 1 또는 2이고, R₁은 C₆-C₂₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기이며, R₂는 C₆-C₃₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₃₀ 아릴기 유도체이다. n과 m은 각각 수평균중합도를 나타내며, n+m의 평균값은 0 내지 5의 값을 갖는다.)

[화학식6]



[화학식7]



(상기식 6 및 7에서, R₁, R₂, R₃는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내며, k는 0-10의 정수이다.)

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 가소제, 열안정제, 산화방지제, 팽윤 정제, 상용화제, 무기물 첨가제 안료 또는 염료를 열가소성수지(A) 100중량부에 대하여 0 내지 50 중량부 범위로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

0010031956

출력 일자: 2002/1/10

【청구항 9】

상기 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 수지 조성물로 제조한 성형품.

기지 : 1
수번호 : 5-1-01-5101521-59
청인명 : 모직주식회사

신청번호 : 특허-2001-0031956
수령방법 : 직접(대전)

점수발	점수일자	서류명	포대위치	전자화상태
1-01-0136595-60	2001.06.08	특허출원서	심사총괄서버	검수완료

	【서지사항】
【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.06.08
【발명의 명칭】	난연성 열가소성 수지조성물
【발명의 영문명칭】	Flame Retardant Thermoplastic Resin Composition
【출원인】	
【명칭】	제일모직 주식회사
【출원인코드】	1-1998-003453-2
【대리인】	
【성명】	최덕규
【대리인코드】	9-1998-000567-3
【포괄위임등록번호】	1999-003782-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	양재호
【성명의 영문표기】	YANG, Jae Ho
【주민등록번호】	681209-1930818
【우편번호】	435-040
【주소】	경기도 군포시 산본동 1119 한양백두아파트 981-1205
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍상현
【성명의 영문표기】	HONG, Sang Hyun
【주민등록번호】	710117-1018127
【우편번호】	435-753
【주소】	경기도 군포시 수리동 설악아파트 857-704
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이규철
【성명의 영문표기】	LEE, Gyu Chul
【주민등록번호】	620103-1231719
【우편번호】	440-330

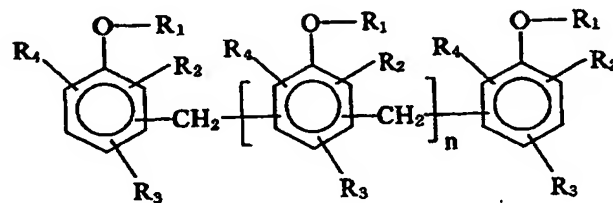
【주소】	경기도 수원시 장안구 천천동 333 주공아파트 150-106		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	장복남		
【성명의 영문표기】	JANG, Bok Nam		
【주민등록번호】	670123-1403013		
【우편번호】	135-782		
【주소】	서울특별시 강남구 수서동 신동아아파트 703-803		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	안성희		
【성명의 영문표기】	AHN, Sung Hee		
【주민등록번호】	671025-1320911		
【우편번호】	133-020		
【주소】	서울특별시 성동구 하왕십리동 금호베스트빌 102-503		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조 의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인 최덕규 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	12	면	12,000 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	9	항	397,000 원
【합계】	438,000 원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】

【요약】

본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부; (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 0.1 내지 100 중량부; (C) 하기 화학식 1로 표시되는 페놀수지 유도체 0.1 내지 100 중량부; (D) 인계 화합물 0.1 내지 50 중량부로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기식에서, R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소; C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이며, n은 1-10000의 값을 가지며, 기계적 물성 및 가공성을 고려하여 1-300 정도를 사용하는 것이 바람직하다.

0010031956

출력 일자: 2002/1/10

【색인어】

난연성 열가소성 수지조성물, 폴리페닐렌에테르 수지, 페놀수지, 인계 난연제, 차
르 형성제

【명세서】

【발명의 명칭】

난연성 열가소성 수지조성물{Flame Retardant Thermoplastic Resin
Composition}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 열가소성 난연성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 열가소성 수지에 차르(char) 생성 능력이 우수한 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀 수지 유도체를 동시에 적용하여, 수지의 종류에 관계 없이 우수한 난연성을 갖는 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

- <4> 열가소성 수지 조성물에 난연성을 부여하는 기술은 이제까지 많은 연구가 진행되었으며, 일반적으로 안티몬계, 할로젠계, 인계 또는 질소를 포함한 화합물을 첨가하여 난연성을 부여하는 방법이 공지된 기술로 알려져 사용되고 있다.
- <5> 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위하여 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬 화합물이 사용되었다.

- 미국특허 제4,983,658호 및 제4,883,835호에서는 할로젠 함유 화합물을 난연제로 사용한 예가 개시되어 있다. 그러나, 할로젠계 난연제를 사용할 경우, 수지의 종류에 관계없이 우수한 난연성을 나타내지만, 가공시 부식성 가스를 발생하여 가공기기의 부식을 유발하며 연소시에는 다이옥신, 퓨란등의 유독성 가스와 할로젠화 수소 가스 등 유독성 가스를 발생하는 단점이 있다. 따라서 할로젠계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다.
- 할로젠계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편화된 것은 인계 난연제를 사용하는 것이다. 그러나, 인계 난연제는 부식성 가스 및 독성 가스의 발생면에서는 할로젠계 난연제보다 우수한 특성을 가지고 있지만, 인계 난연제의 난연성능은 할로젠계 난연제 보다 저하되는 단점이 있고, 그에 따라 인산 에스테르계 난연제의 양을 증가시키면 수지 조성물의 내열도가 저하되는 문제가 있다. 또한, 인계 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있는 수지의 종류가 제한적이라는 단점이 있다.
- 이러한 인계 난연제의 단점을 해소하기 위하여 차르(char) 생성량이 작은 열가소성 수지에 연소시 차르 생성량이 많은 물질을 첨가하여 연소시 차르 피막이 형성 되도록 하여 난연성을 부여하는 난연화 방법이 있다. 연소시 생성된 차르 피막은 연소가 계속 진행되기 위하여 필요한 산소, 열, 연료 가스의 이동을 제한하여 난연성을 부여하는 작용을 하는 것이다.
- 페놀수지의 경우 차르 생성량은 많기 때문에 이러한 용도로 연구되어 왔다.

그러나, 생성된 차르의 강도가 약하고, 또한 페놀수지 자체의 극성으로 인하여 다른 수지와와의 상용성이 극히 불량할 뿐만 아니라, 내후성이 취약하여 빛에 의하여 쉽게 변색이 일어난다는 새로운 문제점이 제기되었다.

- <10> 이에 대하여, 본 발명자들은 상기 문제점을 극복하기 위하여, 차르 생성 물질로서 페놀 수지의 취약점을 극복한 페놀수지 유도체를 사용하고, 또한 상기 페놀 수지 유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지를 동시에 적용하여 상승효과를 발휘하도록 함으로써, 페놀수지 유도체 또는 폴리페닐렌 에테르 수지를 각각 단독으로 적용한 경우 보다 우수한 난연성을 보이는 난연성 열가소성 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <11> 본 발명의 목적은 수지의 종류에 관계없이 인계 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있는 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <12> 본 발명의 다른 목적은 가공 및 연소시 다이옥신, 퓨란 또는 할로젠화 수소 gas와 같은 유독성 가스를 발생하지 않는 환경 친화적인 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <13> 본 발명의 또 다른 목적은 내후성이 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.
- <14> 본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <15> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A) 열가소성 수지 100 중량부를 기초수지로 하여 (B) 폴리페닐렌 에테르 수지(PPE) 0.1-100 중량부, (C) 페놀 수지 유도체 0.1-100 중량부 및 (D) 인계 화합물 0.1-50 중량부로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.
- <16> (A) 열가소성 수지
- <17> 본 발명에 기초수지로 사용되는 열가소성 수지는 종류에 관계없이 사용될 수 있다. 일반적으로 인계 화합물을 난연제로 사용할 경우, 인계 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있는 수지의 종류가 제한적이라는 문제점이 지적되어 왔다. 본 발명에서는 인계 난연제와 함께 페놀수지 유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지를 동시에 적용함으로써, 차르 생성능력이 거의 없거나 작은 수지를 기초수지로 사용하더라도 충분한 난연효과를 갖게 되는 것이다.
- <18> 열가소성 수지의 구체적 예로는 폴리아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS 수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA 수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 공중합체 수지(MBS 수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES 수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 크

로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아미드 수지(PA) 및 상기 수지들의 공중합체 또는 혼합한 엘로이(alloy)를 포함한다.

<19> (B) 폴리페닐렌 에테르 수지

<20> 본 발명에서 사용되는 폴리페닐렌 에테르 수지는 페놀수지 유도체와 함께 열가소성 수지의 연소시 차르 생성능력을 증진시키는 작용을 한다.

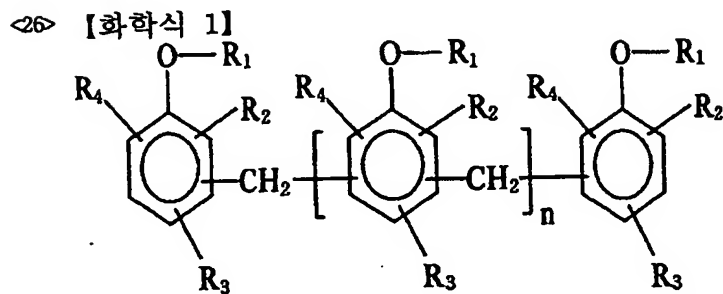
<21> 상기 폴리페닐렌에테르 수지의 구체적인 예로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체가 있다. 이 중, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르와의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 바람직하며, 특히 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

<22> 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 폴리페닐렌에테르 수지의 중합도는 특별히 제한되지는 않으나, 수지조성물의 열안정성이나 작업성 등을 고려하면, 25℃의 클로로포름 용매에서 측정하였을 때의 고유점도가 0.2 내지 0.8 인 것이 바람직하다.

23> 상기 폴리페닐렌에테르 수지(B)는 기초수지인 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 100 중량부로 사용된다.

24> (C) 페놀 수지 유도체

25> 본 발명에 사용되는 페놀 수지 유도체는 기초수지에 차르(char) 형성능력을 부여하여 난연성을 향상시키기 위하여 첨가되며, 하기 화학식1의 구조식을 갖는다.



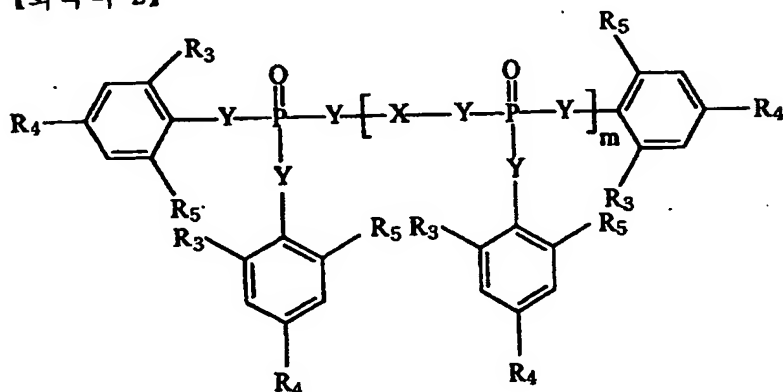
27> 상기식에서, R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소; C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이며, n은 1-10000의 값을 가지며, 기계적 물성 및 가공성을 고려하여 1-300 정도를 사용하는 것이 바람직하다.

- <28> 상기 페놀수지 유도체는 연소시에 차르형성을 원할하게 하여 연소된 기체의 유출을 막을 뿐만 아니라, 외부로부터 산소를 차단하고 단열층을 형성할 수 있도록 도와주는 난연보조제의 역할을 한다. 또한, 상기 페놀수지 유도체는 종래의 페놀 수지보다 내후성 및 난연성에 있어서 월등한 성능을 가지므로 수지와의 상용성 저하 및 내후성 취약에 의한 빛에 의한 변색의 문제를 극복할 수 있게 된 것이다.
- <29> 상기 페놀수지 유도체(C)의 바람직한 예로는 o-크레졸 노블락 에폭시 수지, 페놀 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 상기 페놀 수지 유도체는 단독으로 또는 혼용하여 사용할 수 있다.
- <30> 본 발명에서 페놀수지 유도체는 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대해서 0.1 내지 100 중량부의 범위에서 사용된다.
- <31> (D) 인계 화합물
- <32> 본 발명에서 난연제로 사용되는 인계 화합물은 인산 에스테르계 화합물, 포스포아미데이트 화합물, 옥사 포스포란계 화합물, 카르복시 포스파이닉산 화합물, 인산 에스테르 모폴리드 화합물, 포스파젠 화합물 등의 화합물이며 이들은 단독 또는 혼용하여 사용할 수 있다. 본 발명에서 인계 화합물(D)은 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대해서, 0.1 내지 50 중량부의 범위에서 사용된다. 인계 화합물 각각의 상세한 설명은 다음과 같다.

<33> 인산 에스테르계 및 포스포 아미데이트계 화합물

<34> 본 발명의 인산 에스테르계 및 포스포 아미데이트계 화합물은 하기의 화학식 2로 표시된다.

<35> 【화학식 2】



<36> 상기 식에서 R_3 , R_4 , R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 의 알킬기이고, 상기 X 는 C_6-C_{20} 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C_6-C_{20} 의 아릴기로써 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도되며, 상기 Y 는 산소(O) 또는 질소(N) 이고, 또한 상기 m 은 0 내지 4 범위의 값을 갖는다.

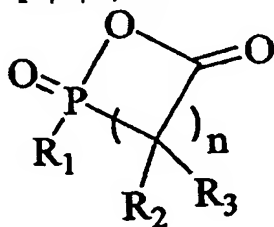
<37> 상기 화학식 2에 해당되는 화합물로는 m 이 0 인 경우, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트

트, 트리(2,6-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있으며, m 이 1인 경우 레소시놀비스(디페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레소시놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 하이드로퀴놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등을 들 수 있다. 이들 인산 에스테르 화합물은 단독으로 적용될 수 있으며 또는 각각의 혼합물로도 적용이 가능하다.

<38> 옥사 포스포란계 화합물

<39> 본 발명의 옥사 포스포란계 화합물은 하기의 화학식3으로 표시될 수 있다.

<40> [화학식 3]



<41> 상기 식에서 R_1 은 수소; C_1-C_6 의 알킬기; 또는 C_6-C_{15} 의 아릴기이며, R_2 , R_3 는 수소 또는 C_1-C_6 의 알킬기이다. 상기 n 은 1 내지 3의 값을 갖는다.

<42> 상기 옥사 포스포란계 화합물의 대표적인 예로는

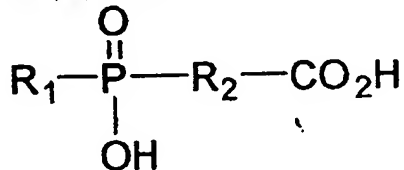
2-메틸-2,5-디옥소-1-옥사-2-포스포란과 2-페틸-2,5-디옥소-1-옥사-2-포스포란을
들 수 있다.

<43> 상기 옥사 포스포란계 화합물은 단독 또는 2이상의 혼합물로도 사용할 수
있다.

<44> 카르복시 포스파이닉산 화합물

<45> 본 발명의 카르복시 포스파이닉산 화합물은 하기 화학식4의 구조식으로 표
시된다.

<46> 【화학식 4】



<47> 상기 식에서 R₁은 수소; C₁-C₁₂의 알킬기; C₆-C₁₀의 아릴기 또는 알킬기가
치환된 C₇-C₁₅의 아릴기이며, R₂는 C₁-C₁₂의 알킬렌기 또는 고리구조 알킬렌기;
또는 C₆-C₁₂의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이다.

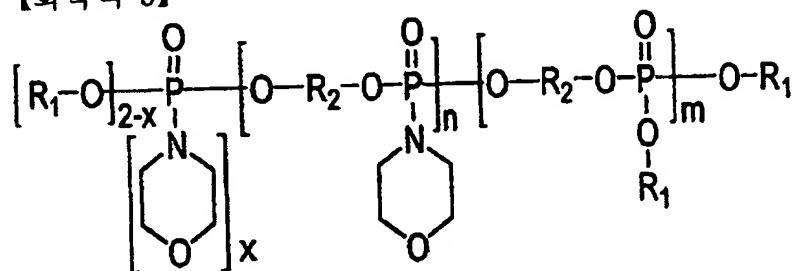
<48> 상기 카르복시 포스파이닉산 화합물의 대표적인 예로는 2-카르복시-에틸-메
틸-포스파이닉산, 2-카르복시-에틸-페닐-포스파이닉산, 2-카르복시-메틸-페닐-포

스파이닉산을 들 수 있다. 상기 카르복시 포스파이닉산 화합물은 단독 또는 2이상의 혼합물로도 사용할 수 있다.

<49> 인산 에스테르 모폴리드 화합물

<50> 본 발명의 인산 에스테르 모폴리드 화합물은 하기 화학식5로 표시되며, 인산 에스테르 모폴리드계 화합물 단독 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

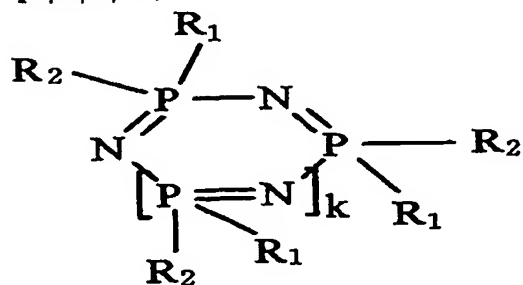
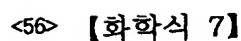
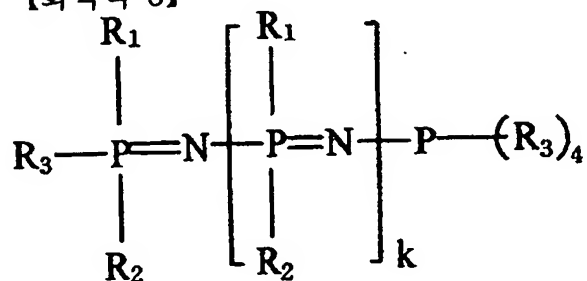
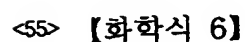
<51> 【화학식 5】



<52> 상기 화학식5에서 x는 1 또는 2이고, R₁은 C₆-C₂₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기이며, R₂는 C₆-C₃₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₃₀ 아릴기 유도체이다. 바람직한 R₁으로는 페닐기 또는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기이며, 이중 페닐기 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸기가 치환된 페닐기가 가장 바람직하다. 상기 R₂의 바람직한 예로는 레조시놀, 히드로퀴논 또는 비스페놀-A가 바람직하다. 또한 상기 식에서 n과 m은 각각 수평균중합도를 나타내며, n+m의 평균값은 0 내지 5의 값을 갖는다.

<53> 포스파젠 화합물

<4> 본 발명의 포스파젠 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 선형 포스파젠 화합물 또는 하기 화학식 7로 표시되는 환형 포스파젠 화합물이다.



상기 식에서, R_1, R_2, R_3 는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내며, k 는 0-10의 정수이다. 상기 알콕시기 또는 아

릴옥시기는 알킬기, 아릴기, 아미노기 또는 히드록실기; 니트릴기(-CN); 니트로기(-NO₂); 또는 OH 기를 가지는 아릴기 등으로 치환될 수 있다.

<58> (E) 적하 방지제

<59> 본 발명에서는 상기 필수성분 이외에도 적하방지제를 더 첨가할 수 있으며, 이 경우 난연제 및/또는 차르생성제의 사용량을 줄이고도 우수한 난연도를 달성할 수 있다. 적하방지제는 연소시에 용융된 수지가 아래로 적하되는 것을 방지하기 위해 첨가되는 것으로써, 주로 사용되는 것은 불소계 수지이다.

<60> 불소계 수지는 연소시에 적하방지(dripping)를 위해서, 수지와 함께 혼합하여 압출시킬 때, 수지내에 섬유상 그물(fibrillar network)을 형성하여 연소시에 수지의 흐름점도를 저하시키고, 수축율을 증가시켜서, 수지의 적하현상을 방지하는 작용을 한다.

<61> 상기 불소계 수지의 바람직한 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌과 비닐리덴플루오라이드의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌과 플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 및 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌공중합체가 있으며, 폴리테트라플루오로에틸렌이 가장 바람직하다. 상기 불소계 수지는 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 두가지 이상을 혼합한 혼합물이 사용될 수도 있다.

<62> 본 발명에 바람직하게 사용할 수 있는 적하방지제의 사용량은 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 0 내지 5.0 중량부 범위에서 사용된다.

<63> 본 발명의 난연성 열가소성 수지조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 충격보강제, 무기물 첨가제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 안료, 및 또는 염료가 부가될 수 있다. 부가되는 무기물 첨가제로는 석면, 유리섬유, 탈크, 및 세라믹, 황산염 등이 있으며, 이들은 기초수지 100 중량부에 대하여 0 내지 50 중량부의 범위 내에서 사용될 수 있다.

<64> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허 청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<65> 실시예

<66> 하기의 실시예 및 비교실시예에서 사용된 (A) 열가소성 수지, (B) 폴리페닐렌 에테르 수지, (C) 페놀수지 유도체, (D) 인계 화합물 및 (E) 적하방지제의 사양은 다음과 같다.

<67> (A) 열가소성 수지

<68> (A₁) 고무 변성 폴리스티렌 공중합체(High Impact Polystyrene)

<69> 통상의 방법으로 제조한 고무변성 폴리스티렌 수지이며, 고무 함량은 9 중량% 이고, 평균고무입자의 크기는 1.5 μm 이며, 폴리스티렌의 중량평균 분자량(M_w)이 220,000인 것을 사용하였다.

<70> (A₂) SAN 그래프트 공중합체 수지

<71> 부타디엔 고무 라텍스 고형분을 50 중량부로 하여 그래프트 시킨 단량체, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부 및 탈이온수 150 부를 첨가한 혼합물에 올레인산칼륨 1.0 부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4 부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2 부, 포도당 0.4 부, 황산철 수화물 0.01 부 및 피로포스페이트나트륨염 0.3 부를 투입한 다음, 75℃ 에서 5 시간 동안 유지하면서 반응시켜 그래프트 ABS 라텍스를 제조하였다. 생성 라텍스 고형분에 대해 황산을 0.4 중량부 투입하고 응고시킨 후 건조하여 그래프트 공중합체 수지(g-ABS)를 분말 상태로 하여 사용하였다.

<72> (A₃) 스티렌 함유 공중합체 수지

<73> 스티렌 75 중량부, 아크릴로니트릴 25 중량부 및 탈이온수 120부의 혼합물에 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.15 부, 트리칼슘포스페이트 0.4 부 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2부를 투입하고 실온에서 80 ℃온도까지 90 분 동안 승온시킨 후, 이 온도에서 180분을 유지하여 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이 공중합체를 수세, 탈수 및 건조시켜 분말 상태의 SAN 공중합체 수지를 사용하였다.

<74> (A₄) 폴리카보네이트 수지

<75> 중량평균분자량(Mw)이 25,000인 선형 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

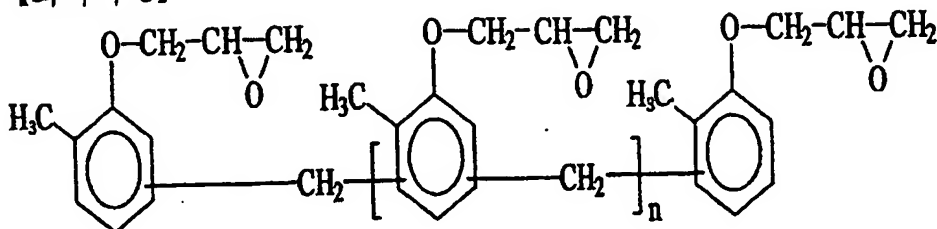
<76> (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 (PPE)

<77> 일본 아사히 카세이사의 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르[상품명 P-402]를 사용하였다.

<78> (C) 페놀수지 유도체

<79> (C₁) 하기 화학식8로 표시되는 국도 화학(주)의 제품(상품명 YDCN-500-7P)을 사용하였다.

<80> 【화학식 8】

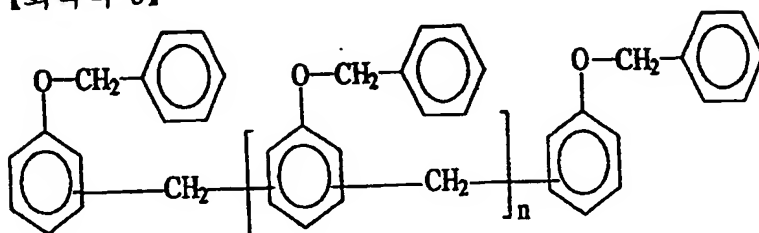


<81> 상기 식에서 n은 수평균 값이 2.3이다.

<82> (C₂) 연화점 85도의 노블락 수지 50g을 벤질 클로라이드(benzyl chloride) 200g, 이소프로판올(isopropanol) 150g, 물 20ml의 혼합 용액에 녹인 후, 온도를 70도로 승온시켰다. 상기 온도에서 100g의 20% NaOH 수용액을 1시간 동안 첨가하면서 잘 저어 주었다. 2 시간 이상을 반응시킨 후, 상온으로 식혔다. 반응 용

액 중 물 층은 버리고 유기층을 분리한 후 여러 번 증류수로 씻어주었다. 분리한 유기층을 감압 증류하여 남아있는 벤질 클로라이드(benzyl chloride)와 용매를 제거하였다. 상기 결과물을 진공 오븐에서 건조시킨 최종 생성물을 사용하였으며, 하기 화학식 9의 구조를 갖는다.

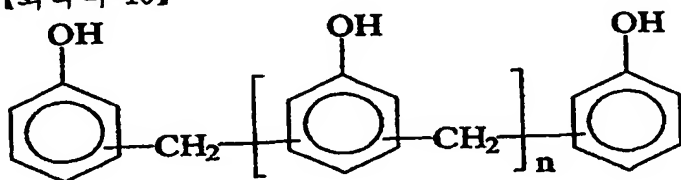
<83> 【화학식 9】



<84> (상기 식에서 n은 수평균 값이 3.4 이다.)

<85> (C₃) 페놀수지 유도체와의 비교를 위하여 하기 화학식10의 구조식을 갖는 노블락 페놀 수지(분자량 약 3000 정도)를 사용하였다.

<86> 【화학식 10】



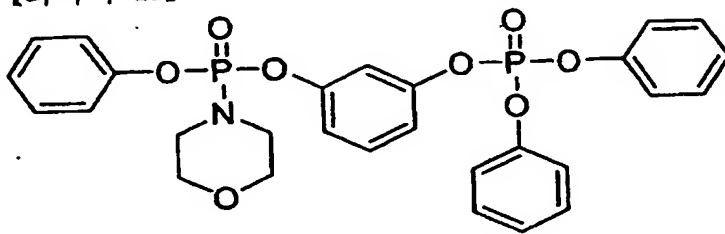
<87> (상기 식에서 n은 수평균 값이 5.2 이다.)

<88> (D) 인계화합물

<89> (D₁) 융점 48℃인 트리페닐포스페이트(TPP)를 사용하였다.

- ◁90> (D₂) 상온에서 점성 액체인 레조시놀 디포스페이트(RDP)를 사용하였다.
- ◁91> (D₃) 하기 화학식 11의 구조식을 갖는 트리페닐 모폴리도 레조시놀 디포스페이트를 사용하였다.

◁92> 【화학식 11】



◁93> (E) 적하 방지제

- ◁94> 일본 Mitsui Dupont사의 상품명 Teflon 7AJ를 적용하였다.

◁95> 실시예 1~5 : 기초수지로 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS)를 사용한 경우

- ◁96> 기초수지인 HIPS에 각 구성성분을 하기의 표 1과 같은 함량으로 투입하여, 통상의 이축압출기에서 200~280℃의 온도범위에서 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하였다.

- ◁97> 제조된 펠렛은 80℃에서 3 시간 건조 후, 6 Oz 사출기에서 성형온도 220~280℃, 금형온도 40~80℃ 조건으로 사출하여 난연 측정용 시편을 제조하였다. 난연성은 UL94 시험 규격에 따라 시험을 실시하여 판정하였다.

<98> 실시예 1-5 및 비교실시예 1-3에서 사용된 각 성분의 조성과 난연성 시험 결과를 표 1에 나타내었다.

<99> 실시예 1-5은 연소시 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 모두 적용한 경우이고, 비교실시예 1은 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르만을, 비교실시예 2는 페놀수지 유도체만을 적용하였다. 비교실시예 3은 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 통상의 페놀수지를 사용한 경우이다.

<100>

【표 1】

		실시예					비교실시예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
(A ₁) HIPS		100	100	100	100	100	100	100	100
(B) PPE		15	15	15	15	15	30	-	15
(C) 페놀수지	(C ₁)	15	-	5	15	15	-	30	-
	(C ₂)	-	15	-	-	-	-	-	-
(C ₃) 페놀수지		-	-	-	-	-	-	-	15
(D) 인계 화합물	(D ₁)	12	12	10	-	-	12	12	12
	(D ₂)	-	-	-	12	-	-	-	-
	(D ₃)	-	-	-	-	12	-	-	-
(E) 적하방지제		-	-	0.15	-	-	-	-	-
UL94 난연등급	3.2mm	V1	V1	V1	V1	V1	V1	fail	fail
	1.6mm	V1	V1	V1	V1	V1	fail	fail	fail

<101> 상기 표의 실시예 1 및 실시예 2에서 나타난 바와 같이, 연소시 차르 생성 물질로서 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 함께 적용하면 차르 생성 물질로서 폴리페닐렌 에테르 수지를 전량 사용한 경우(비교실시예 1) 또는 페놀

수지 유도체를 전량사용한 경우(비교실시에 2) 보다 우수한 난연성을 얻는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 비교실시에 3에 나타난 바와 같이 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지를 함께 적용하더라도, 본 발명의 페놀수지 유도체가 아닌 통상의 페놀수지(노블락)를 사용한다면 난연도가 현저하게 저하된다는 것을 알 수 있었다.

<102> 적하 방지제로 테프론수지를 사용하는 경우, 차르 생성물질로 사용된 페놀수지유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지의 사용량을 줄이면서도 우수한 난연성을 부여할 수 있다는 것을 실시예 3을 통해 알 수 있었다.

<103> 실시예 6~8 : 기초수지로 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체를 사용한 경우

<104> 기초수지로 ABS 공중합체를 사용하고, 각 구성성분의 조성을 달리하여 시편을 제조하고 각각의 난연성을 측정하였다. 시편제조 및 난연성 측정은 상기 실시예 1-5와 동일한 방법으로 수행하였다.

<105> 실시예 6-8 및 비교실시에 4-6에서 사용된 각 성분의 조성과 난연성 시험 결과를 표 2에 나타내었다.

<106> 실시예 6-8은 연소시 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 모두 적용한 경우이고, 비교실시에 4는 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르만을, 비교실시에 5는 페놀수지 유도체만을 적용하였다. 비교실시에 6은

차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 통상의 페놀수지를 사용한 경우이다.

<107>

【표 2】

		실시에			비교실시에		
		6	7	8	4	5	6
(A) ABS	(A ₂)	70	70	70	70	70	70
	(A ₃)	30	30	30	30	30	30
(B) PPE		20	20	15	30	-	20
(C) 페놀수지	(C ₁)	10	-	10	-	30	-
	(C ₂)	-	10	-	-	-	-
유도체							
(C ₃) 페놀수지		-	-	-	-	-	10
(D) 인계화합물		12	12	12	12	12	12
(E) 적하방지제		-	-	0.15	-	-	-
UL94 난연등급	3.2mm	V1	V1	V1	V1	fail	V1
	1.6mm	V1	V1	V1	fail	fail	fail

<108> 상기 표 2에 나타난 바와 같이 페놀수지 유도체 또는 폴리페닐렌 에테르 수지를 단독 사용하는 경우보다 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 동시에 사용하는 경우가 우수한 난연성을 보이는 것을 알 수 있었다. 본 발명의 페놀수지 유도체가 아닌 통상의 페놀수지를 폴리페닐렌 에테르수지와 함께 사용한 비교실시에6의 경우 난연도가 저하되었다.

<109> 또한 실시예 8에서 알 수 있는 바와 같이 적하 방지제로 테프론수지를 사용하면 차르 생성물질로 사용된 페놀수지유도체와 폴리페닐렌 에테르 수지의 사용량을 줄이면서도 우수한 난연성을 부여할 수 있다.

<110> 실시예 9~10 : 기초수지로 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌

(PC/ ABS) 열로이를 사용한 경우

<111> 기초수지로 폴리카보네이트/아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 (PC/ ABS) 열로이를 사용하였으며, 각 구성성분의 조성을 달리하여 시편을 제조하고 각각의 난연성을 측정하였다. 시편제조 및 난연성 측정은 상기 실시예 1-5와 동일한 방법으로 수행하였다.

<112> 실시예 9-10 및 비교실시예 7-8에서 사용된 각 성분의 조성과 난연성 시험 결과를 표 3에 나타내었다. 실시예 9-10은 연소시 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 모두 적용한 경우이고, 비교실시예 7은 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르만을 사용한 경우이다. 비교실시예 8은 차르 생성물질인 폴리페닐렌 에테르 수지와 통상의 페놀수지를 사용한 경우이다.

<113>

【표 3】

		실시예		비교실시예	
		9	10	7	8
(A)(PC/ ABS) 열로이	(A ₂)	42	42	42	42
	(A ₃)	18	18	18	18
	(A ₄)	40	40	40	40
(B)PPE		10	10	25	10
(C)페놀수지유도체	(C ₁)	15	-	-	-
	(C ₂)	-	15	-	-
(C ₃)노플락		-	-	-	15
(D)인계 화합물		12	12	12	12
UL94 난연등급	3.2 mm	V1	V1	fail	fail
	1.6 mm	V1	V1	fail	fail

<114> 일반적으로 PC/ABS는 PC의 함량이 기초수지에서 70중량% 이상 사용되는 경우, 인산에스테르계 난연제를 사용하여 쉽게 난연화할 수 있다. 그러나 상기 표 3과 같이 PC의 함량이 작은 경우(40중량%) 인산 에스테르계 난연제로 난연화가 극히 어렵다. 실시예 9 및 10에 나타난 바와 같이 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 동시 적용할 경우, PC의 함량이 40중량%인 경우에도 UL 94 V1의 난연등급을 달성할 수 있는 것을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<115> 본 발명은 차르 생성물질로서 폴리페닐렌 에테르 수지와 페놀수지 유도체를 동시에 적용함으로써, 기초수지 자체가 연소시 차르를 생성하지 않는 경우에도 수지의 종류에 관계없이 인계 난연제 단독 적용으로 충분한 난연성을 부여할 수 있고, 내후성이 우수하며, 가공 및 연소시 다이옥신, 퓨란 또는 할로젠화 수소 gas와 같은 유독성 가스를 발생하지 않는 난연성 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.

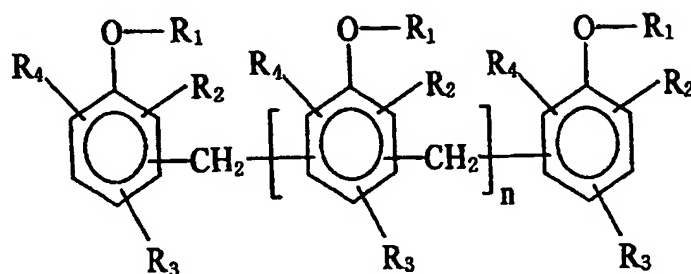
<116> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

- (A) 열가소성 수지 100 중량부;
 (B) 폴리페닐렌 에테르 수지 0.1 내지 100 중량부;
 (C) 하기 화학식 1로 표시되는 페놀수지 유도체 0.1 내지 100 중량부;

[화학식 1]



(상기 식에서, R₁은 C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이고, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 수소; C₁-C₃₄ 사이의 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기; 또는 산소(O), 질소(N), 인(P), 황(S) 등이 포함된 알킬기, 아릴기, 또는 알킬기가 치환된 아릴기이다. n은 1-10000 사이의 값을 갖는다.)

- (D) 인계 화합물 0.1내지 50 중량부;

로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 열가소성 수지(A) 100 중량부에 대하여 적하방지제를 0 내지 5.0 중량부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 적하방지제가 불소계 수지인 것을 특징으로 하는 난연성 수지 조성물.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 열가소성 수지는 폴리아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS수지), 고무변성 폴리스티렌 수지(HIPS), 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지(ASA수지), 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌 수지 공중합체 수지(MBS수지), 아크릴로니트릴-에틸아크릴레이트-스티렌 공중합체 수지(AES수지), 폴리카보네이트 수지(PC), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리아미드 수지(PA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 페놀수지 유도체(C)는 o-크레졸 노볼락 에폭시 수지, 페놀 에폭시 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

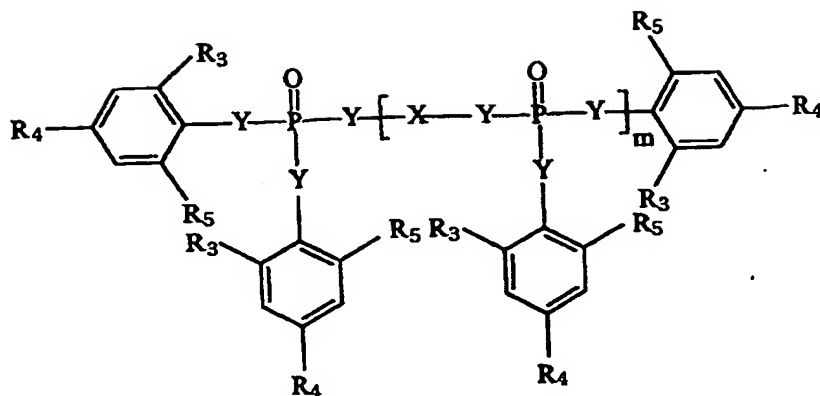
【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 인계 화합물은 인산 에스테르계 화합물, 포스포아미데이트 화합물, 옥사 포스포란계 화합물, 카르복시 포스파이닉산 화합물, 인산 에스테르 모폴리드 화합물, 포스파젠 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

【청구항 7】

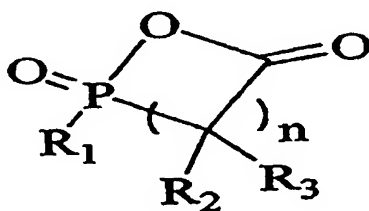
제1항에서 있어서, 상기 인계화합물은 하기 화학식2, 3, 4, 5, 6, 7의 구조를 갖는 화합물중 선택된 1종이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

[화학식2]



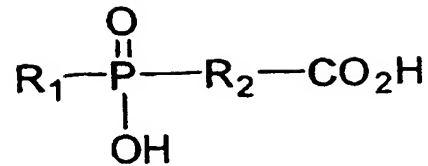
(상기 식에서 R_3 , R_4 , R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_4 의 알킬기이다. 상기 X 는 C_6-C_{20} 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C_6-C_{20} 의 아릴기로써, 레소시놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이고, 상기 Y 는 산소(O) 또는 질소(N) 이다. 상기 m 의 범위는 0 내지 4이다.)

[화학식3]



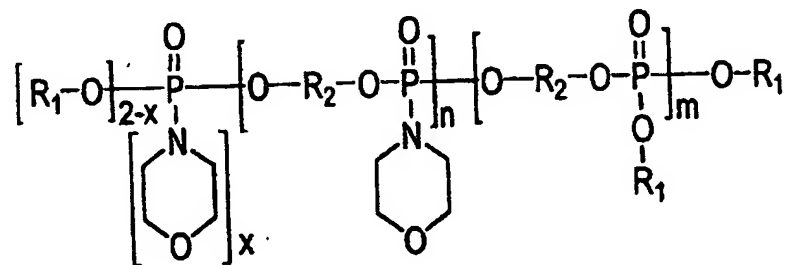
(상기 식에서 R_1 은 수소; C_1-C_6 의 알킬기; 또는 C_6-C_{15} 의 아릴기이며, R_2 , R_3 는 수소 또는 C_1-C_6 의 알킬기이다. 상기 n 은 1 내지 3의 값을 갖는다.)

[화학식4]



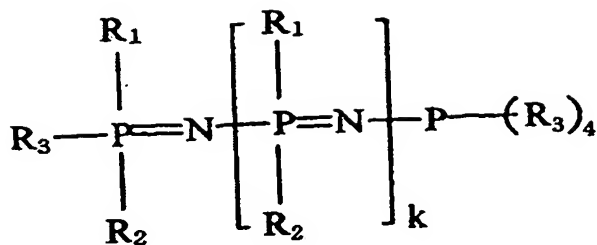
(상기 식에서 R₁은 수소; C₁-C₁₂의 알킬기; 또는 C₆-C₁₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₇-C₁₅의 아릴기이며, R₂는 C₁-C₁₂의 알킬렌기 또는 고리구조 알킬렌기; 또는 C₆-C₁₂의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 아릴기이다.)

[화학식5]

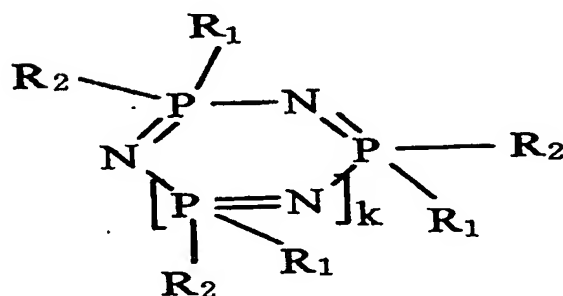


(상기 식에서 x는 1 또는 2이고, R₁은 C₆-C₂₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기이며, R₂는 C₆-C₃₀의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 C₆-C₃₀ 아릴기 유도체이다. n과 m은 각각 수평균중합도를 나타내며, n+m의 평균값은 0 내지 5의 값을 갖는다.)

[화학식6]



[화학식7]



(상기식 6 및 7에서, R_1, R_2, R_3 는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 알킬치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내며, k 는 0-10의 정수이다.)

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 수지 조성물이 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 무기물 첨가제 안료 또는 염료를 열가소성수지(A) 100중량부에 대하여 0 내지 50 중량부 범위로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 수지 조성물.

0010031956

출력 일자: 2002/1/10

【청구항 9】

상기 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 수지 조성물로 제조한 성형품.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.